

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-167529

(P2002-167529A)

(43)公開日 平成14年6月11日(2002.6.11)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テーム(参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 9 B 67/46	B 4 J 0 3 9
C 0 9 B 67/46		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 23 頁)

(21)出願番号 特願2000-362592(P2000-362592)

(22)出願日 平成12年11月29日(2000. 11. 29)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 千葉 隆人

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 竹田 昭彦

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

Fターム(参考) 2C056 FC01

2H086 BA53 BA55 BA60

4J039 BA04 BC59 BE01 CA06 EA15

EA16 EA17 EA19 EA35 EA42

EA43 GA24

(54)【発明の名称】 インクジェット用水性分散インクとそれを用いる画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、色再現性に優れ、かつ画像保存性(耐光性)に優れたインクジェット用水性分散インクとそれを用いる画像形成方法を提供することにある。

【解決手段】 インクの極大透過吸収波長の半値巾と、画像形成後の極大反射波長の半値巾との差が、0nm以上40nm以下である色材分散物を含有することを特徴とするインクジェット用水性分散インク。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 インクの極大透過吸収波長の半値巾と、画像形成後の極大反射波長の半値巾との差が、0 nm以上40 nm以下である色材分散物を含有することを特徴とするインクジェット用水性分散インク。

【請求項2】 色材を溶媒に溶解した時の極大透過吸収波長の半値巾と、色材を分散して調製したインクによる画像形成後の極大反射波長の半値巾との差が、0 nm以上40 nm以下である色材分散物を含有することを特徴とするインクジェット用水性分散インク。

【請求項3】 インクの極大透過吸収波長と画像形成後の極大反射波長との差が、0 nm以上40 nm以下である色材分散物を含有することを特徴とするインクジェット用水性分散インク。

【請求項4】 色材を溶媒に溶解した時の極大透過吸収波長と、色材を分散して調製したインクによる画像形成後の極大反射波長との差が、0 nm以上40 nm以下である色材分散物を含有することを特徴とするインクジェット用水性分散インク。

【請求項5】 前記色材の少なくとも1種が、金属キレート色素であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のインクジェット用水性分散インク。

【請求項6】 イエローインク、マゼンタインク及びシアンインクを用いるインクジェット画像の形成方法において、該イエローインク、マゼンタインク及びシアンインクの少なくとも1つが、請求項1～5のいずれか1項に記載のインクジェット用水性分散インクであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項7】 イエローインク、マゼンタインク、シアンインク及びブラックインクを用いるインクジェット画像の形成方法において、該イエローインク、マゼンタインク、シアンインク及びブラックインクの少なくとも1つが、請求項1～5のいずれか1項に記載のインクジェット用水性分散インクであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項8】 イエローインク、マゼンタインク及びシアンインクの少なくとも1つが、請求項1～5のいずれか1項に記載のインクジェット用水性分散インクであり、かつブラックインクがカーボンブラックを含有していることを特徴とする画像形成方法。

【請求項9】 イエローインク、マゼンタインク及びシアンインクの少なくとも2つが、請求項1～5のいずれか1項に記載のインクジェット用水性分散インクであり、かつブラックインクがカーボンブラックを含有していることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット用水性分散インクとそれを用いる画像形成方法に関し、詳しくは、色再現性、画像保存性に優れたインクジェット

2

用水性分散インクとそれを用いる画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット画像記録方法は、比較的簡単な装置で高精細な画像の記録が可能であり、各方面で急速な発展を遂げている。インクジェットプリンタで使用されるインクは、用いる主たる溶媒組成の違いにより、水性タイプと油性タイプに分類することができる。油性インクは、記録した画像の耐水性が良好であるなどの利点を有しているが、揮発する溶媒による臭気や安全性、あるいはにじみ等の問題点があった。

【0003】 現在、販売されているプリンタの多くには、環境面、安全面などの理由から、水性インクが使用されている。また、水性インクは、更に用いる色材の形態から、色材が溶解しているインクと色材が固体状態で分散された形で存在している分散インクとに分類できる。一般に、色材が溶解しているインクは、色再現性に優れるものの、形成された画像の保存性、とりわけ耐光性が悪いという特性を有している。特に、屋外での使用用途においては、耐光性が重要な画像特性の1つであり、このため、業務用大判インクジェットプリンタ用途では、顔料、キレート染料等のいくつかの色材を固体粒子状態で分散された形で存在する分散インクにより、耐光性と色再現性の両立をはかる方が有利である。

【0004】 一方、分散インクにおいて、色材として金属キレート染料を用いる方法が提案されている。例えば、特開平10-36728号、同10-204351号、同10-251572号、同10-259331号、同11-61015号等に記載されている。しかしながら、金属キレート染料の多くは、耐光性に優れているものの色再現性では実用的に満足 of いくレベルにないもの、あるいは逆に色再現性に優れるものの、耐光性に劣り長期間の使用に耐えられない特性である等、耐光性及び色再現性のいずれの特性も満足する品質には至らず、早急な改良が要望されていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記課題を鑑みなされたものであり、その目的は、色再現性に優れ、かつ画像保存性（耐光性）に優れたインクジェット用水性分散インクとそれを用いる画像形成方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

【0007】 1. インクの極大透過吸収波長の半値巾と、画像形成後の極大反射吸収波長の半値巾との差が、0 nm以上40 nm以下である色材分散物を含有することを特徴とするインクジェット用水性分散インク。

【0008】 2. 色材を溶媒に溶解した時の極大透過吸収波長の半値巾と、色材を分散して調製したインクによ

(3)

3

る画像形成後の極大反射吸収波長の半値巾との差が、0 nm以上40 nm以下である色材分散物を含有することを特徴とするインクジェット用水性分散インク。

【0009】3. インクの極大透過吸収波長と画像形成後の極大反射吸収波長との差が、0 nm以上40 nm以下である色材分散物を含有することを特徴とするインクジェット用水性分散インク。

【0010】4. 色材を溶媒に溶解した時の極大透過吸収波長と、色材を分散して調製したインクによる画像形成後の極大反射吸収波長との差が、0 nm以上40 nm以下である色材分散物を含有することを特徴とするインクジェット用水性分散インク。

【0011】5. 前記色材の少なくとも1種が、金属キレート色素であることを特徴とする前記1～4項のいずれか1項に記載のインクジェット用水性分散インク。

【0012】6. イエローインク、マゼンタインク及びシアンインクを用いるインクジェット画像の形成方法において、該イエローインク、マゼンタインク及びシアンインクの少なくとも1つが、前記1～5項のいずれか1項に記載のインクジェット用水性分散インクであることを特徴とする画像形成方法。

【0013】7. イエローインク、マゼンタインク、シアンインク及びブラックインクを用いるインクジェット画像の形成方法において、該イエローインク、マゼンタインク、シアンインク及びブラックインクの少なくとも1つが、前記1～5項のいずれか1項に記載のインクジェット用水性分散インクであることを特徴とする画像形成方法。

【0014】8. イエローインク、マゼンタインク及びシアンインクの少なくとも1つが、前記1～5項のいずれか1項に記載のインクジェット用水性分散インクであり、かつブラックインクがカーボンブラックを含有していることを特徴とする画像形成方法。

【0015】9. イエローインク、マゼンタインク及びシアンインクの少なくとも2つが、前記1～5項のいずれか1項に記載のインクジェット用水性分散インクであり、かつブラックインクがカーボンブラックを含有していることを特徴とする画像形成方法。

【0016】本発明者らは、上記課題に対し鋭意検討した結果、耐光性と色再現性とを両立させるには、記録媒体（メディアともいう）に出射された後の形成画像の分光反射吸収値とインク液状態及び溶液状態における分光透過吸収値とを、ある一定の係数に設定することにより達成できることを見出した。上記両特性値を一定の係数とすることで、耐光性と色再現性の両立を図ることができるメカニズムに関しては明確ではないが、例えば、紙メディアに出射された後の分光反射吸収値とインク液時及び溶液時の分光透過吸収値との関係は、色材の記録媒体上での溶解またはアモルファス化などの形態変化を意味しており、この形態変化を制御することが目的達成の

4

上で重要な要素であり、色材の条件を本発明の範囲に設定することにより、色材の形態が最適となり、その結果、両者が共に向上したものと推測している。

【0017】以下、本発明を詳細に説明する。本発明でいう分散インクとは、固体状の色材粒子にエネルギーを加えて分散媒中に分散した微細な固体状の色材粒子を含有するインクを表す。また、水性分散インクとは、水及び水溶性溶剤に少なくとも色材が分散している状態のインクを表す。

【0018】請求項1に係る発明では、インクジェット用水性分散インクの極大透過吸収波長の半値巾と、画像形成後の極大反射波長の半値巾との差が、0 nm以上40 nm以下である色材分散物を含有することが特徴であり、また請求項3に係る発明では、インクジェット用水性分散インクの極大透過吸収波長と画像形成後の極大反射波長との差が、0 nm以上40 nm以下である色材分散物を含有することが特徴である。なお、本発明でいう両波長の差（nm）は、絶対値として表示する。

【0019】本発明でいう水性分散インクの極大透過吸収波長とは、水性分散インクを溶液状態で、分光光度計等を用いて可視領域範囲で吸収濃度を測定し、吸収強度が最大の波長を言う。また、極大透過吸収波長の半値巾とは、極大透過吸収波長の前後で、吸収強度が極大透過吸収波長の半分である波長2点をとり長波長と短波長差をいう。同様に、極大反射波長及びその半値幅も、水性分散インクを用いてインクジェット用記録媒体上に形成した画像の分光反射濃度を上記の方法で測定することにより求めることができる。

【0020】本発明において、水性分散インクの極大透過吸収波長の半値巾と画像形成後の色材の極大反射波長の半値巾の差は、好ましくは5 nm以上40 nm以下である。

【0021】また、請求項2に係る発明において、色材を溶媒に溶解した状態での極大透過吸収波長の半値巾と色材を分散して調製したインクによる画像形成後の極大反射波長の半値巾の差が0 nm以上40 nm以下であることが特徴であり、好ましくは5 nm以上40 nm以下である。

【0022】また、水性分散インクの極大透過吸収波長と画像形成後の極大反射波長の差は、好ましくは5 nm以上40 nm以下である。

【0023】また、請求項4に係る発明において、色材を溶媒に溶解した状態での極大透過吸収波長と色材を分散して調製したインクによる画像形成後の極大反射波長の差は、好ましくは5 nm以上30 nm以下である。

【0024】上記分光透過濃度の測定方法としては、特に制限はなく市販の測定機器を用いて求めることができ、島津製作所社製UV-1600PC型分光光度計、日立製作所社製330型日立自記分光光度計、日立製作所製U-3210型自記分光光度計等を挙げることがで

(4)

5

きる。また、同様に分光反射濃度の測定機器としては、607型カラーアナライザー、同C-2000型カラーアナライザー、分光反射濃度測定機H-207型機（いずれも日立製作所社製）、X-rite 938型反射濃度計（X-rite社製）等を挙げることができる。

【0025】本発明においては、金属キレート色素であって、請求項1～4で規定する水性分散インクの分光吸収特性と画像形成後の分光反射特性との各条件を満たすことが、本発明の特徴である。

【0026】本発明において、金属キレート色素とは、金属イオンに色素が2座以上で配位している化合物をいうが、色素以外の配位子を有してもよい。本発明において、配位子とは金属イオンに配位可能な原子団をいい、電荷を有しても有していなくてもよい。

【0027】本発明で用いることができるキレート色素としては、下記一般式（1）で表される化合物が好ましい。

【0028】一般式（1）

$M(Dye)_k(A)_m$

一般式（1）において、Mは金属イオンを表し、Dyeは金属と配位結合可能な色素を表す。Aは色素以外の配位子を表し、kは1～3の整数を表し、mは0、1、2、3を表す。mが0のときkは2または3を表し、その場合、Dyeは同種であっても異なってもよい。

【0029】Mで表される金属イオンとしては、周期律表の第I～VIII族に属する金属、例えば、Al、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、Sn、Ti、Pt、Pd、Zr及びZnの各イオンが挙げられる。色調、各種耐久性の観点からは、Ni、Cu、Cr、Co、Zn及びFeの各イオンが好ましく、特に好ましくは、Niイオンである。

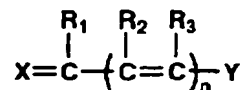
【0030】Dyeで表される金属と配位結合可能な色素としては、種々の色素構造を有するものが用いられるが、共役メチン色素、アゾメチン色素、アゾ色素骨格に配位基を有するものが好ましい。特に、色調、安定性の観点から下記的一般式（2）～（7）で表される色素が好ましい。

【0031】

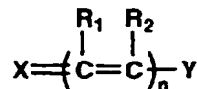
【化1】

6

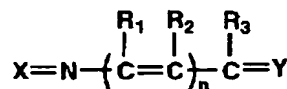
一般式(2)



一般式(3)



一般式(4)



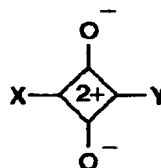
一般式(5)



一般式(6)



一般式(7)



【0032】一般式（2）～（7）において、Xは共役系を介して色素を形成する基であり、1座から3座の金属イオンに配位可能な原子団を有している。金属イオンに配位可能な原子団としては、例えば、芳香環に結合するN、S、O原子を有する置換基、あるいは複素環がある。

【0033】N、S、O原子を有する置換基の例としては、例えば、1級、2級、3級のアミン類（例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等）、メルカプト基、チオエーテル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、スルホ基等を挙げることができる。また、複素環の例としては、ピリジン環、ピリミジン環、フラン環、チオフェン環、チアゾール環、イミダゾール環、3H-ピロール環、オキサゾール環、3H-ピロリジン環、オキサゾリジン環、イミダゾリジン環、チアゾリジン環、3H-インドール環、ベンズオキサゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンズ

(5)

7

チアゾール環、キノリン環、イソキノリン環、インドレニン環、バルビツール環、チオバルビツール環、ローダニン環、ヒダントイン環、ピラゾリジンジオン環、ピリジンジオン環、ピラズロン環、ピラゾロトリアゾール環等を挙げることができる。

【0034】Yは、5員もしくは6員の芳香族炭素環又は複素環を形成する原子団を表す。上記芳香族炭素環又は複素環の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリミジン環、フラン環、チオフェン環、チアゾール環、イミダゾール環、ナフタレン環、3H-ピロール環、オキサゾール環、3H-ピロリジン環、オキサゾリジン環、イミダゾリジン環、チアゾリジン環、3H-インドール環、ベンズオキサゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンズチアゾール環、キノリン環、イソキノリン環、インドレニン環、バルビツール環、チオバルビツール環、ローダニン環、ヒダントイン環、ピラゾリジンジオン環、ピリジンジオン環などが挙げられる。

【0035】これらの環は、更に他の炭素環（例えば、ベンゼン環）や複素環（例えば、ピリジン環）と縮合環を形成していてもよい。また、これらの環は、更に置換基を有していてもよく、これら置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、アシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アシルアミノ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子などが挙げられる。また、これらの基は更に置換されていてもよい。Yはさらに、配位可能な基を有していてもよ

8

い。

【0036】また、Aで示される色素以外の配位子は、アニオンの場合と中性分子の場合があり、アニオンとしては、例えば、ハライドイオン、ヒドロキシイオン、硝酸イオン、シアノイオン、チオシアナートイオン、ペルオキシイオン、アジドイオン、炭酸イオン、硫酸イオン、テトラフルオロホウ素イオン等の無機アニオン、酢酸、シュウ酸、マレイン酸、コハク酸、アセチルアセトン、サリチルアルデヒド、グリシン、エチレンジアミン2酢酸、エチレンジアミン4酢酸、安息香酸、p-トルエンスルホン酸、フェノール、フタル酸、ピコリン酸、チオフェノール、ジチオールベンゼンのアニオンおよびそれら分子の誘導体アニオンが挙げられ、中性分子としては、例えば、アンモニア、水、トリフェニルホスフィン、1, 3-プロパンジアミン、2, 2'-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン、グリシンアミド、ジエチレントリアミン、2, 2', 2''-ターピリジル、トリエチレンテトラミン、エチレンジアミンなどが挙げられる。

【0037】一般式(2)～(4)において、R₁、R₂、R₃は水素原子、ハロゲン原子又は1価の置換基を表し、nは0、1又は2を表す。

【0038】以下に、Dyeで表される金属と配位結合可能な色素の具体的化合物例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

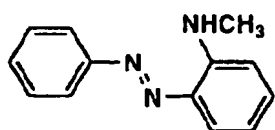
【0039】

【化2】

(6)

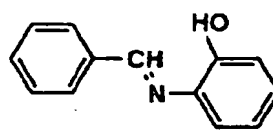
9

D-1

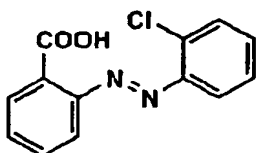


10

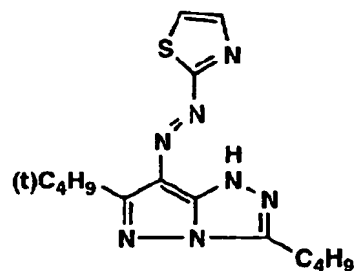
D-2



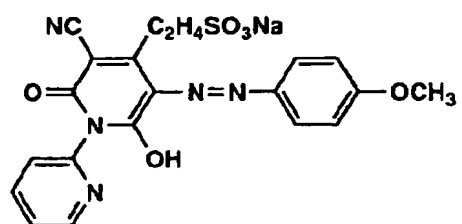
D-3



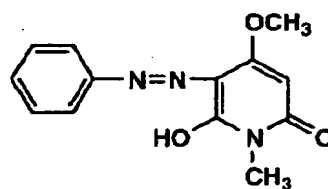
D-4



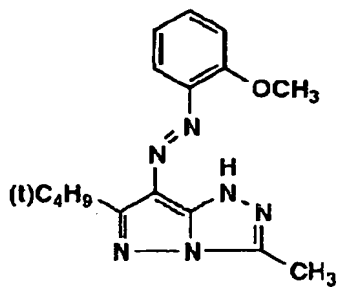
D-5



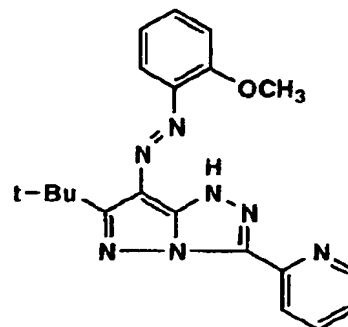
D-6



D-7



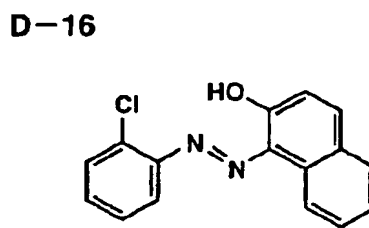
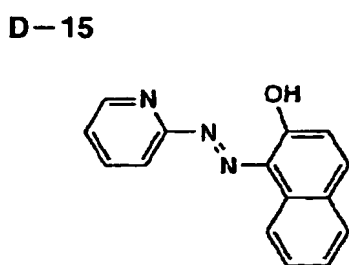
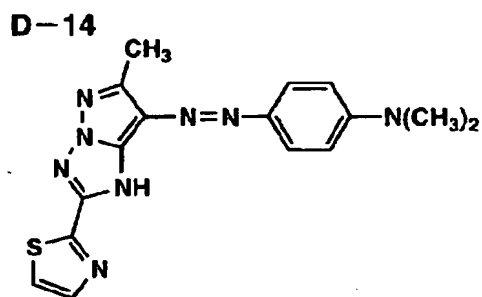
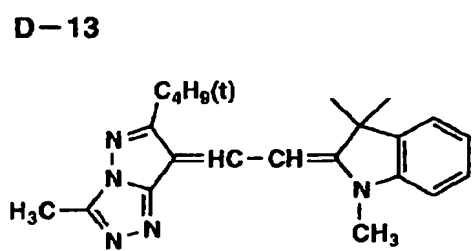
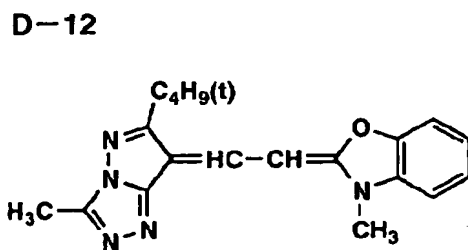
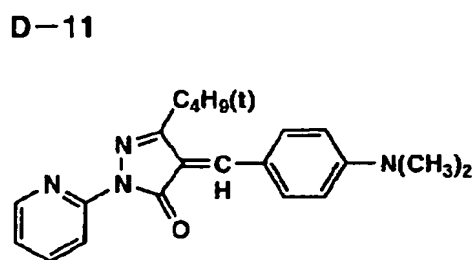
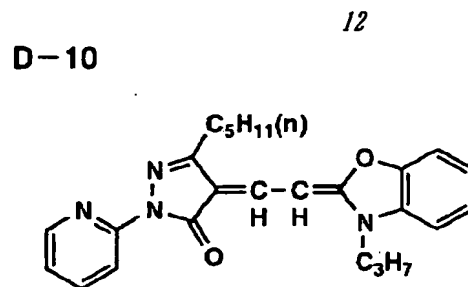
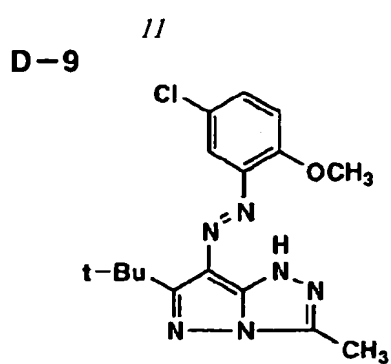
D-8



[0040]

[化3]

(7)



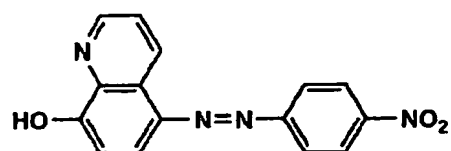
【0041】

【化4】

(8)

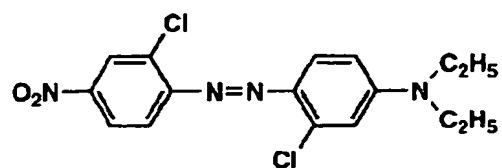
13

D-17

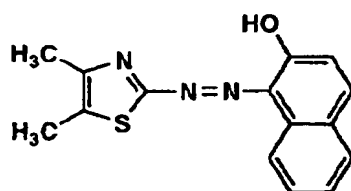


14

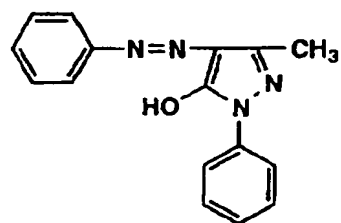
D-18



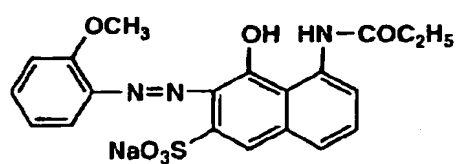
D-19



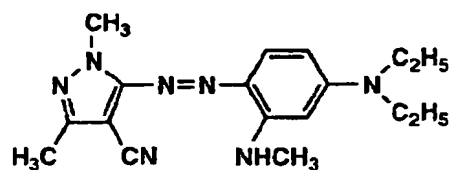
D-20



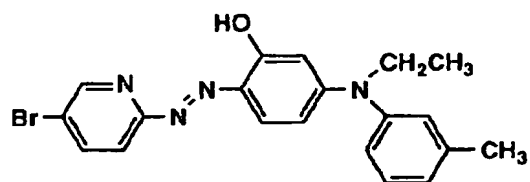
D-21



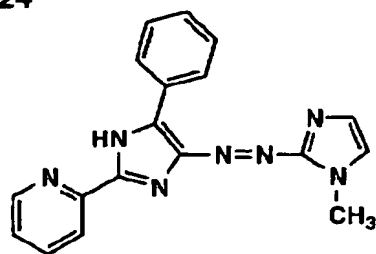
D-22



D-23



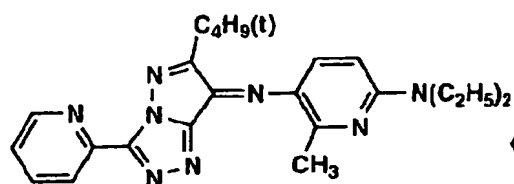
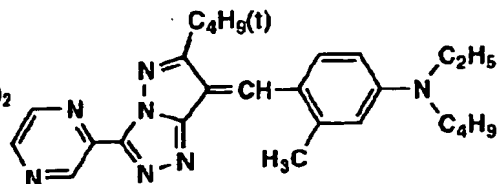
D-24



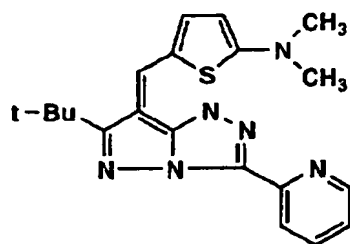
【0042】

【化5】

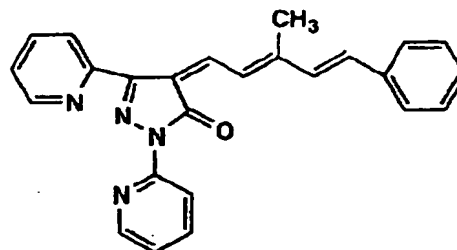
(9)

D-25 ¹⁵D-26 ¹⁶

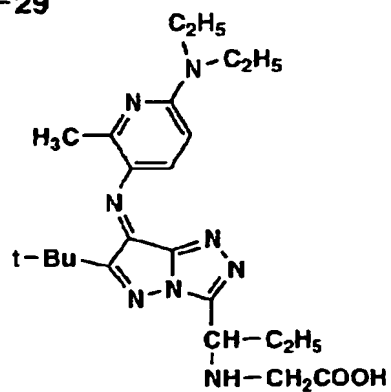
D-27



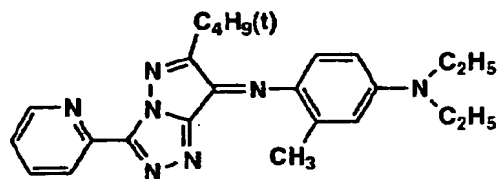
D-28



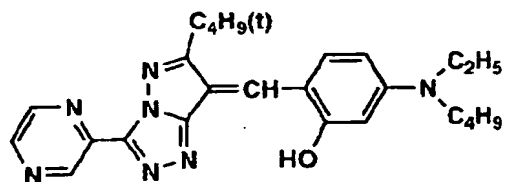
D-29



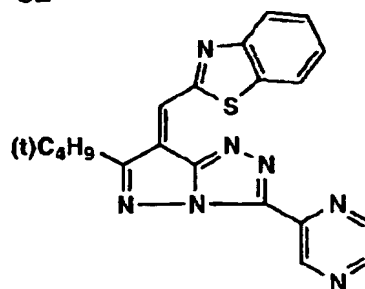
D-30



D-31



D-32

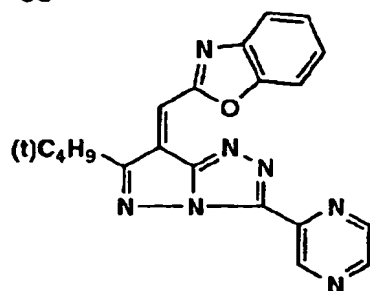


[0043]

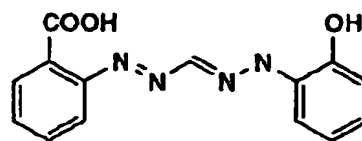
[化6]

(10)

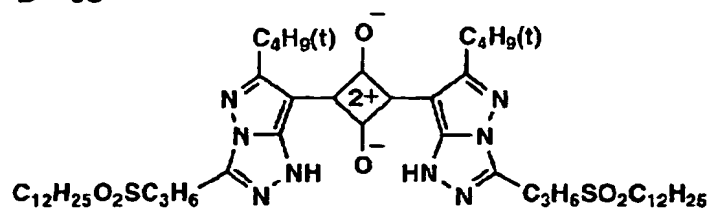
D-33



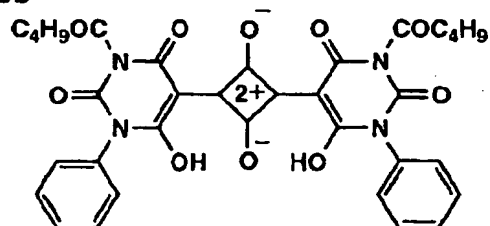
D-34



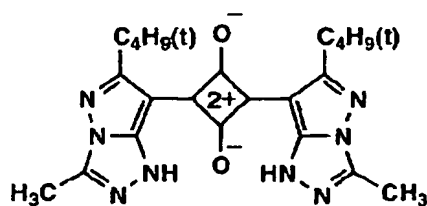
D-35



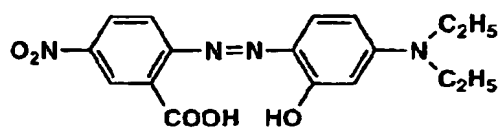
D-36



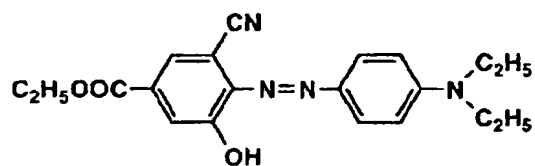
D-37



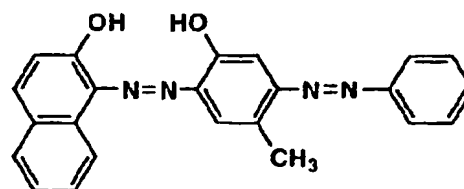
D-38



D-39



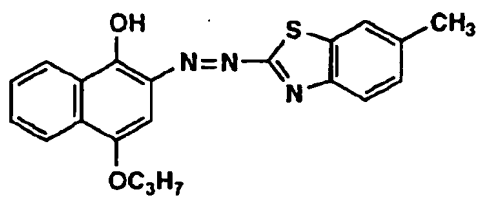
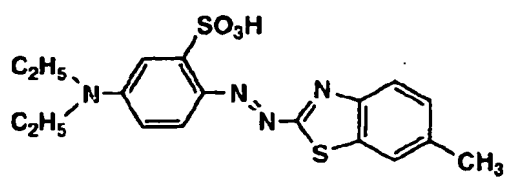
D-40



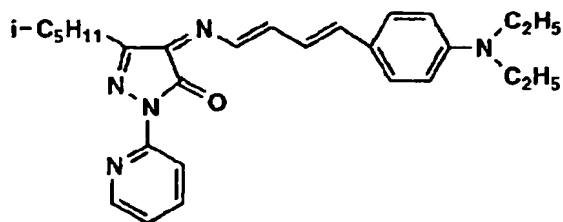
[0044]

[化7]

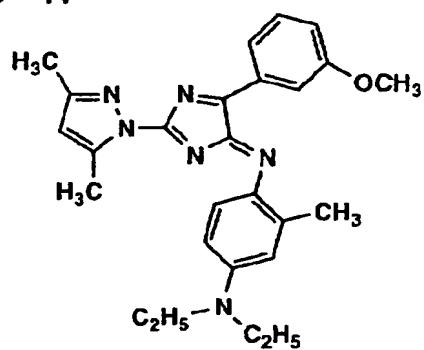
(11)

D-41
19D-42
20

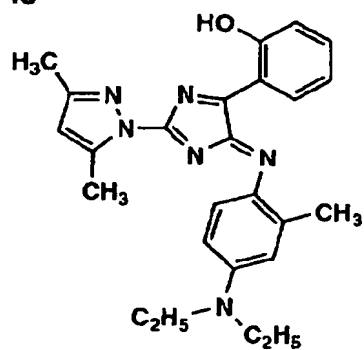
D-43



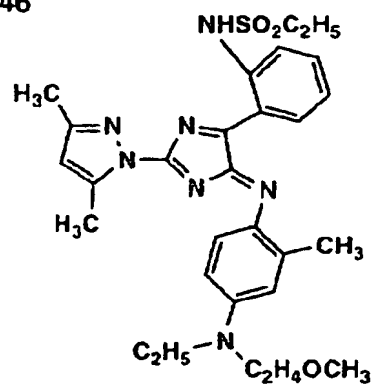
D-44



D-45



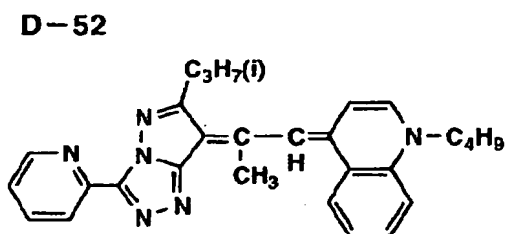
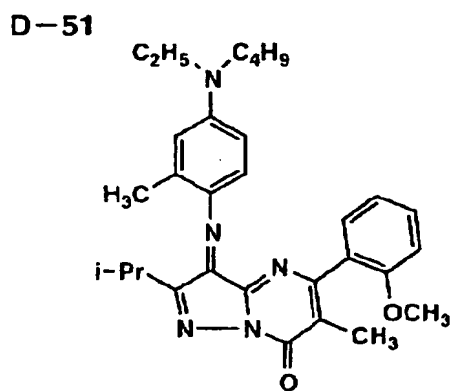
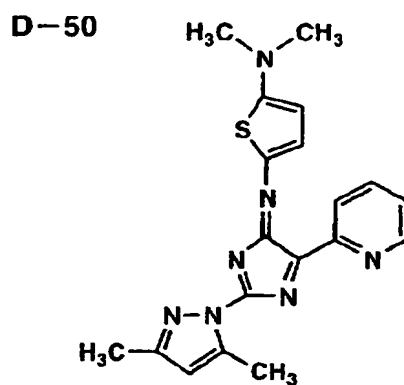
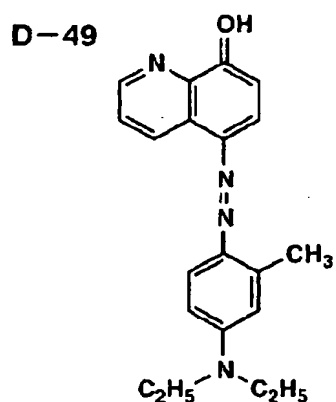
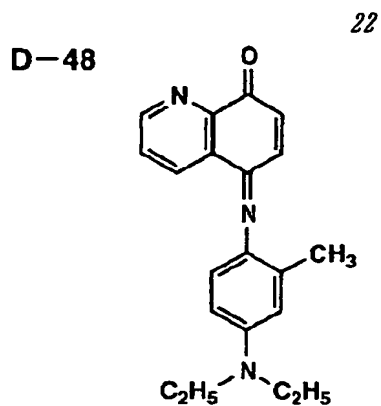
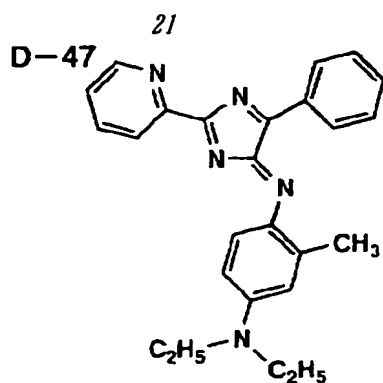
D-46



[0045]

40 [化8]

(12)



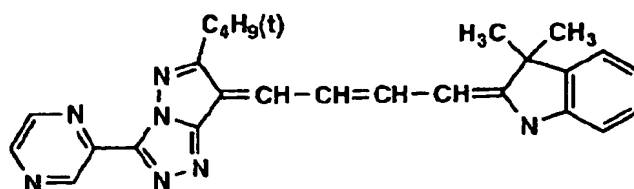
[0046]

[化9]

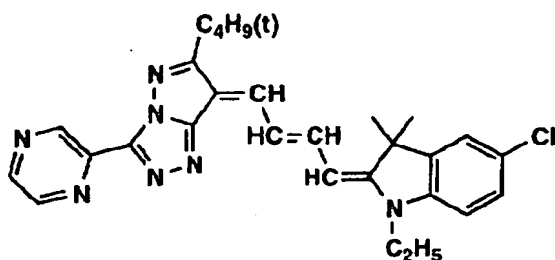
(13)

23
D-53

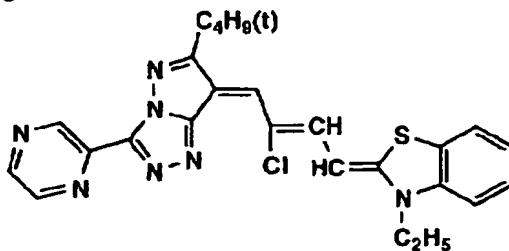
24



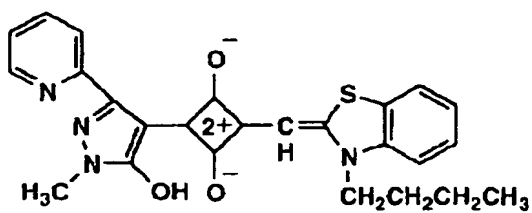
D-54



D-55



D-56



【0047】以下に、Aで表される色素以外の配位子の
 具体的化合物例を挙げるが、本発明はこれに限定される
 ものではない。

【0048】
 【化10】

(14)

A-1 ²⁵

A-2

A-3 ²⁶

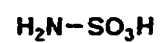
A-4



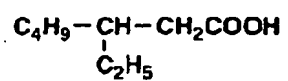
A-5



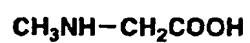
A-6



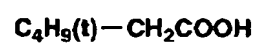
A-7



A-8



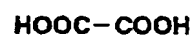
A-9



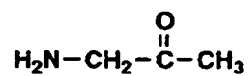
A-10



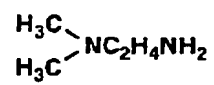
A-11



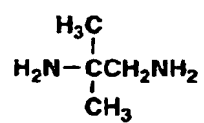
A-12



A-13



A-14



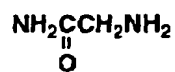
【0049】

【化11】

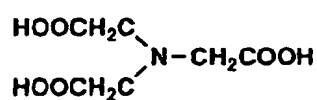
(15)

A-15 ²⁷

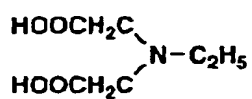
A-17



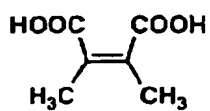
A-19



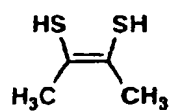
A-21



A-23



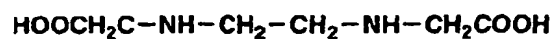
A-25



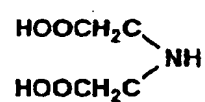
A-16



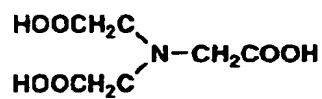
A-18



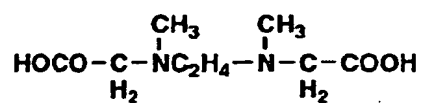
A-20



A-22



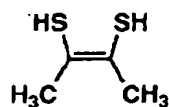
A-24



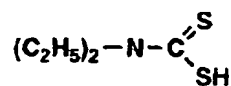
【0050】

【化12】

(16)

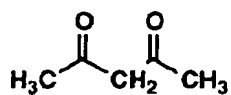
A-26²⁹

A-27

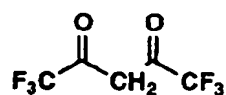


30

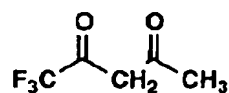
A-28



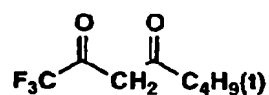
A-29



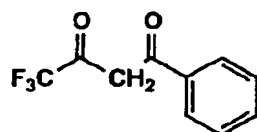
A-30



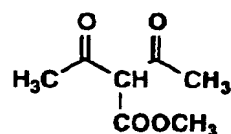
A-31



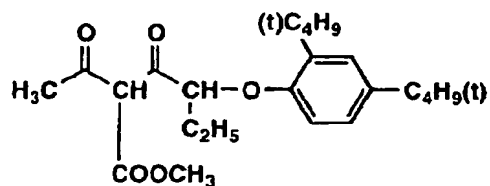
A-32



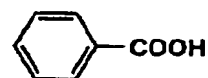
A-33



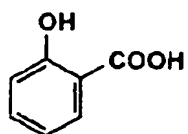
A-34



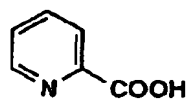
A-35



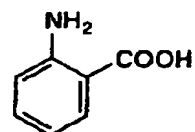
A-36



A-37



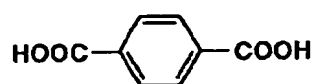
A-38



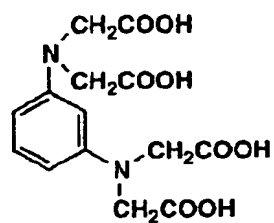
[0051]

[化13]

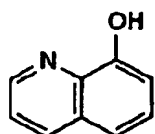
(17)

A-39 ³¹

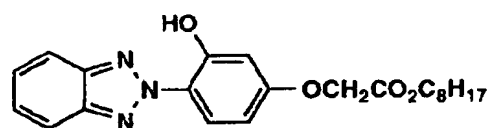
A-41



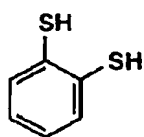
A-43



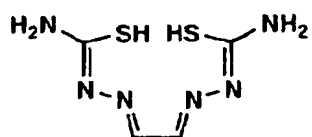
A-45



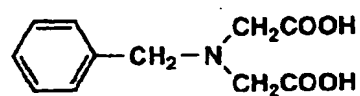
A-47



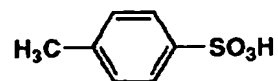
A-49



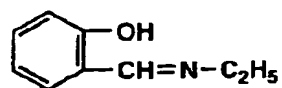
A-40



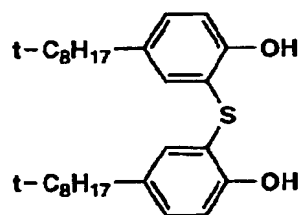
A-42



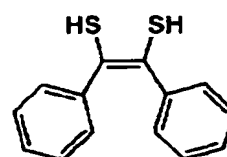
A-44



A-46



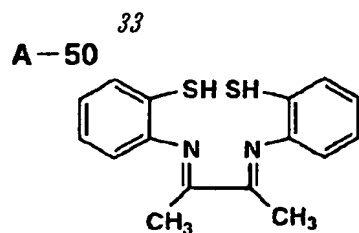
A-48



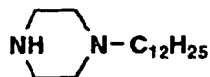
【0052】

【化14】

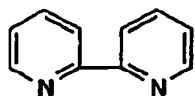
(18)



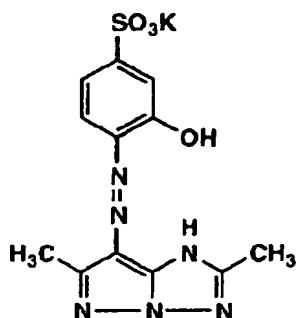
A-52



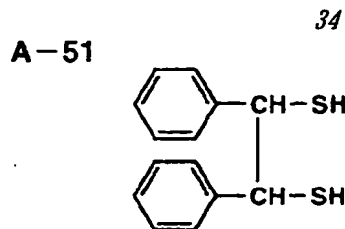
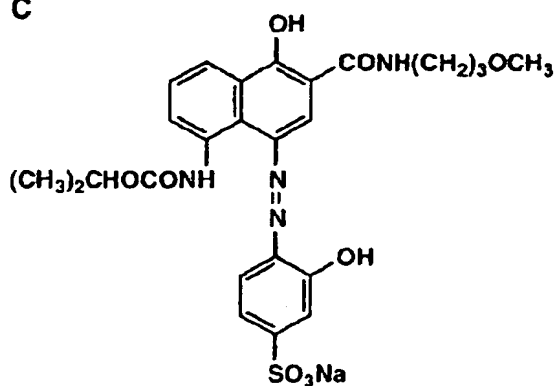
A-54



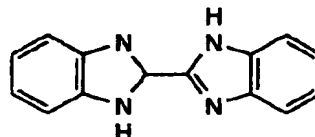
Y



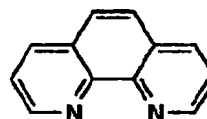
C



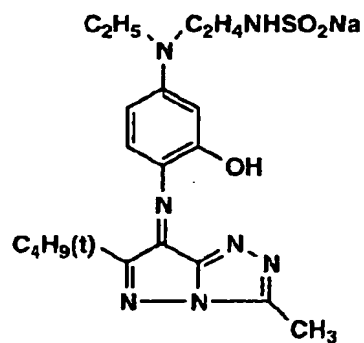
A-53



A-55



M



【0053】以下に、本発明で用いられるキレート色素の具体的化合物例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0054】

例示番号

キレート色素組成

Y-1 Ni (D-7)₁ (A-31)₂

Y-2 Ni (D-8)₁ (A-29)₂

Y-3 Ni (D-9)₁ (A-27)₂

Y-4

Ni (D-4)₁ (A-18)₁

Y-5

Ni (D-2)₂ (A-12)₁

Y-6

Ni (D-3)₂ (A-14)₁

Y-7

Ni (D-7)₂ (A-1)₂

Y-8

Ni (D-7)₂ (A-2)₂

Y-9

Al (D-3)₃

Y-10

Cu (D-7)₁ (A-32)₂

50 Y-11

Co (D-8)₁ (A-28)₂

(19)

35

M-1	Ni (D-26) ₁ (A-32) ₂
M-2	Ni (D-26) ₁ (A-31) ₂
M-3	Ni (D-27) ₁ (A-18) ₁
M-4	Ni (D-20) ₂ (A-14) ₁
M-5	Ni (D-22) ₂ (A-21) ₁
M-6	Ni (D-26) ₂ (A-1) ₂
M-7	Ni (D-31) ₁ (A-32) ₂
M-8	Ni (D-31) ₂ (A-1) ₂
M-9	Ni (D-32) ₁ (A-27) ₂
M-10	Ni (D-33) ₂ (A-3) ₂
M-11	Ni (D-27) ₂ (A-23) ₁
M-12	Fe (D-16) ₃
M-13	Cu (D-26) ₁ (A-31) ₂
M-14	Ni (D-30) ₁ (A-22) ₁
M-15	Ni (D-27) ₁ (A-19) ₁
M-16	Ni (D-26) ₁ (A-44) ₁
M-17	Ni (D-26) ₁ (A-42) ₂
C-1	Ni (D-51) ₁ (A-18) ₁
C-2	Ni (D-50) ₂ (A-30) ₂
C-3	Ni (D-54) ₂ (A-2) ₂
C-4	Ni (D-39) ₂ (A-14) ₁
C-5	Ni (D-38) ₁ (A-16) ₁
C-6	Ni (D-44) ₁ (A-18) ₁
C-7	Cu (D-51) ₁ (A-27) ₂
C-8	Ni (D-52) ₂ (A-7) ₂
C-9	Cu (D-51) ₁ (A-3) ₂
C-10	Ni (D-53) ₂ (A-21) ₁

上記のキレート色素組成は、前述した一般式(1)における表記に基づくものであり、Dyeは、金属と配位結合可能な色素の例示化合物番号(D表示)で、またAは色素以外の配位子の例示化合物番号(A表示)で表し、各分子中のイオン化可能な基が解離して金属とイオン結合を形成する場合は、各要素の例示化合物からプロトンが取れた構造を示すものとする。

【0055】キレート化された黒色色素は、イエロー、マゼンタ、シアン等のキレート色素を適宜混合して得ることができる。

【0056】金属キレート色素の分散方法としては、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等各種を単独または適宜組み合わせ用いることができる。

【0057】請求項6～8に係る発明では、上記記載の本発明の水分散インクを少なくとも1色用いることが特徴であり、本発明の水分散インクの他に、公知の有色有機あるいは有色無機色材を用いることができる。例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料や、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリレン顔料、アントラキノン顔料、キナ

36

クリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料等の多環式顔料や、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等の有機顔料、カーボンブラック等の無機顔料が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0058】具体的な有機顔料を以下に例示する。マゼンタまたはレッド用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0059】オレンジまたはイエロー用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138等が挙げられる。

【0060】グリーンまたはシアン用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:2、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0061】また、ブラック用の顔料としては、例えば、フタロシアニンブラック、ニグロシン、アニリンブラック、カーボンブラック(C. I. Pigment Black 7、ケッチェンブラックEC、デンカブラックHS-100、アセチレンブラック等)等が挙げられるが、請求項9、10に係る発明では、カーボンブラック用いることが特徴である。

【0062】本発明において、分散した固体状色材粒子の平均粒径は10nm～500nmであることが好ましく、10nm～200nmがより好ましい。色材粒子の平均粒径が500nmを越えるとインクジェット記録材料に記録した画像で著しい光沢感の劣化が起こり、著しい透明感の劣化が起こる。また、インク吐出性としても

(20)

37

目詰まりが発生しやすい等の問題がある。逆に、平均粒径が10 nm未満であると色材粒子の安定性が悪くなりやすく、インクの保存安定性が劣化しやすくなる。分散体の平均粒径の測定は、例えば、レーザー回折法、レーザー散乱法、動的レーザー散乱法等により測定することができ、具体的には、動的レーザー散乱法に基づいたゼータサイザー1000（マルバーン社製）等が使用できる。

【0063】本発明の水性分散インクにおいては、Naイオンの量が多いと画像保存性、特に耐熱性が劣化するため、Naイオンの含有量は500 ppm以下が望ましい。

【0064】水性分散インク中にハロゲン化物イオン、カルボン酸イオン、硫酸イオンが存在すると色再現性が劣化するため、上記イオンの合計量が1000 ppm以下である事が好ましい。ハロゲン化物イオン、カルボン酸イオン、硫酸イオンの定量は、それぞれ公知の方法により求めることができる。

【0065】本発明の水性分散インクには、ラテックスを含有することが好ましい。本発明でいうラテックスとは、媒質中に分散状態にあるポリマー粒子のことを指す。本発明で用いることのできるポリマーとしては、例えば、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタン、シリコン-アクリル共重合体およびアクリル変性フッ素樹脂等が挙げられるが、特に、アクリル酸エステル、ポリウレタンおよびシリコン-アクリル共重合体が好ましい。

【0066】ラテックスの製造で用いられる乳化剤としては、低分子量の界面活性剤が用いられるのが一般的であるが、その他高分子量の界面活性剤（例えば可溶化基がポリマーにグラフト結合しているタイプや可溶化基を持つ部分と不溶性の部分とを連結させたブロックポリマーのタイプ等がある）を乳化剤として用いたり、あるいは可溶化基をラテックスの中心ポリマーに直接結合させることにより乳化剤を用いずに分散されているラテックスも存在する。この様な乳化剤に高分子量の界面活性剤を用いるラテックスおよび乳化剤を使用しないラテックスは、ソープフリーラテックスと呼ばれている。本発明に使用するラテックスとしては乳化剤の種類、形態を問わないが、インクの保存安定性に優れるソープフリーラテックスを用いることがより好ましい。

【0067】また、最近では中心ポリマーが均一であるラテックス以外にポリマー粒子の中心部と外縁部で組成を異にしたコア・シェルタイプのラテックスも存在するが、このタイプのラテックスも好ましく用いることができる。

【0068】本発明におけるラテックスの平均粒径は、150 nm以下が好ましく、50 nm以下であることがより好ましい。ラテックスの平均粒子径は、光散乱方式

38

やレーザードップラー方式を用いた市販の測定装置を使用して簡便に計測することが可能である。

【0069】本発明におけるラテックスの固形分添加量は、インクの全質量に対して0.1質量%以上20質量%以下であり、0.3質量%以上10質量%以下であることが特に好ましい。添加量が0.1質量%未満では、耐水性に関して十分な効果を発揮することが難しく、また20質量%を越えると経時でインク粘度の上昇や顔料分散粒径の増大が起こりやすくなり、インク保存性の点で問題が生じることが多い。

【0070】本発明に用いることのできる水溶性有機溶媒としては、具体的にはアルコール類（例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等）、多価アルコールエーテル類（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル等）、アミン類（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等）、アミド類（例えば、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等）、複素環類（例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン等）、スルホキシド類（例えば、ジメチルスルホキシド等）、スルホン類（例

(21)

39

えば、スルホラン等)、スルホン酸塩類(例えば1-ブタンスルホン酸ナトリウム塩等)、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

【0071】本発明の水性分散インクは、色材、ラテックス、水及び水溶性有機溶剤等を含む液を分散機を用いて分散することにより作製される。分散機としては従来公知のボールミル、サンドミル、ラインミル、高圧ホモジナイザーなどが使用でき、この中でもサンドミルが好ましく用いられる。分散機内に挿入されるビーズは粒径1.5mm以下のセラミックビーズが好ましく、より好ましくは0.5mm以下のジルコニアビーズが用いられる。分散機内に入れられるビーズの充填率は任意でかわらない。また、分散機のディスク周速は10m/秒以上が好ましく、分散時間は顔料、水、分散剤、有機溶剤を含む分散液の滞留時間で60分以上が好ましい。

【0072】本発明において、顔料の分散安定性を向上するため、インクは界面活性剤を含有することが必要となる。本発明のインクに好ましく使用される界面活性剤としては、例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第4級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤、スチレン-アクリル酸共重合体等の高分子界面活性剤等が挙げられる。特に、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤及び高分子*

(分散液の調製)

(分散液1の調製)

例示化合物M-2

エマルゲン-420(花王社製)

エチレングリコール

イオン交換水

上記の各添加物を混合し、0.3mmのジルコニアビーズを体積率で90%充填した横型ビーズミル(アシザワ社製システムゼータLMZ-2)を用いて分散し、遠心分離で粗大粒子を除き、色材粒子の平均粒径が160nmの分散液1を得た。なお、上記粒径の測定は、マルバン社製ゼータサイザ1000を用いて行った。

【0079】(分散液2~4の調製)上記分散液1の調製において、分散操作の際のジルコニアビーズの粒径、※

分散液1

エチレングリコール

グリセリン

エマルゲン-420(花王社製)

プロキセルGX-L(ゼネカ社製)

イオン交換水

(インク2~4の調製)上記インク1の調製において、分散液1に代えて分散液2~4を用いた以外は同様にし

40

*界面活性剤を好ましく用いることができる。

【0073】本発明におけるインクには、この他に電気伝導度調節剤、防腐剤、防霉剤、粘度調整剤等を必要に応じて含有しても良い。

【0074】本発明において、インクジェット画像記録方法で使用するインクジェットヘッドは、オンデマンド方式でもコンティニュアス方式でも構わない。また、吐出方式としては、電気-機械変換方式(例えば、シングルキャピティ型、ダブルキャピティ型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアーデュアル型等)、電気-熱変換方式(例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット(登録商標)型等)、静電吸引方式(例えば、電界制御型、スリットジェット型等)及び放電方式(例えば、スパークジェット型等)などを具体的な例として挙げるができるが、いずれの吐出方式を用いても構わない。

【0075】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0076】実施例1

(金属キレート色素M-2の合成)以下に示す方法に従って、本発明の金属キレート色素である例示化合物M-2を合成した。

【0077】例示色素D-26を塩化ニッケル・6水和物と共にメタノール中で1時間加熱還流させた後冷却し、生成した結晶を濾別して少量のメタノールで洗浄して例示化合物M-2を得た。

【0078】

20部

4部

38部

38部

※体積充填率及び分散処理時間を適宜調整して、色材粒径が163nm、169nm、173nmの分散液2~4を調製した。

【0080】(インクの調製)

(インク1の調製)以下に記載の組成からなるインク1を調製した。

【0081】

20部

8部

3部

3部

0.2部

65部

てインク2~4を調製した。

【0082】(インクジェット記録材料への画像記録)

(22)

41

上記調製したマゼンタインク1～4を、セイコーエプソン社製インクジェットプリンターMJ-800Cにそれぞれ装着し、コニカ社製フォトジェットペーパーType QPにマゼンタ単色画像を濃度を適宜変化して出力した。

【0083】次いで、上記各マゼンタインクに加え、セイコーエプソン社製インクジェットプリンターMJ-800C用のイエロー、シアン及びブラックの各純正染料カラーインクを用いて、財団法人・日本規格協会発行の高精細カラーデジタル標準画像データ「N5・自転車」(1995年12月発行)をコニカ社製フォトジェットペーパーType QPにカラー画像を出力した。

【0084】(インク及び出力画像の各分光特性値の測定)

〈インクの極大透過吸収波長とその半値巾の測定〉各分散液を用い、それぞれの極大透過吸収波長(以降、 λ_{Tmax} ともいう)における吸光度が約1となるように、イオン交換水で適宜希釈した後、島津製作所社製UV-1600PC型分光光度計を用いて極大透過吸収波長(λ_{Tmax})及び半値巾を測定した。

【0085】〈出力画像の極大反射波長とその半値巾の測定〉上記出力した各マゼンタ画像を、607型カラーアナライザー(日立製作所社製)を用いて、分光反射濃度を測定して、極大反射波長(λ_{Rmax} ともいう)とその半値巾を求めた。

【0086】上記、各測定値を基に、インクの極大透過吸収波長(λ_{Tmax})での半値巾と出力画像の極大反射波長(λ_{Rmax})での半値巾の差を求め、それを $\Delta\lambda_1$ とした。

*

42

*【0087】また、インクの λ_{Tmax} と出力画像の λ_{Rmax} の差を求め、それを $\Delta\lambda_2$ とした。

(出力画像の特性評価)

〈色再現性の評価〉出力したカラー画像のチャート部分、背後の布部分及び果物・野菜部分のマゼンタ画像を主体に目視にて色再現性を評価し、下記に示す基準に則り判定した。

【0088】

◎：明度、色相共に基準画像の特性を再現している

○：明度、色相共に基準画像の特性をほぼ再現している
△：基準画像に対し、明度の低下及び色相のずれがやや認められる

×：基準画像に対し、明度の低下及び色相のずれが認められる

〈画像保存性の評価〉マゼンタ単色を出力した各画像を、光学濃度計(X-rite社製X-rite 938)でマゼンタ濃度測定を行い、濃度1.0の画像について、7万luxのキセノンフェートメータにて170時間照射し、再度濃度測定を行い画像残存率を測定し、下記に示す基準に則り画像保存性の評価を行った。

【0089】

◎：画像残存率が90%以上である

○：画像残存率が80%以上90%未満である

△：画像残存率が50%以上80%未満である

×：画像残存率が50%未満である

以上により得られた各特性値及び評価結果を表1に示す。

【0090】

【表1】

インク 番号	金属キレート 色素番号	色材粒径 (nm)	各極大波長における半値巾(nm)			各極大波長(nm)			色再現性 ランク	画像保存性 ランク	備考
			インク λ_{Tmax} 部	画像 λ_{Rmax} 部	$\Delta\lambda_1$	インクの λ_{Tmax}	画像 λ_{Rmax}	$\Delta\lambda_2$			
1	M-2	160	97	70	27	556	550	6	◎	◎	本発明
2	M-2	163	107	73	34	531	552	21	◎	○	本発明
3	M-2	169	145	101	44	511	558	47	△	×	比較例
4	M-2	173	153	107	47	502	561	59	×	×	比較例

【0091】表1より明らかなように、本発明の請求項1、3で規定する各分光特性を有する水性分散インク1、2は、比較インク3、4に対し、得られた画像の色再現性及び画像保存性に優れていることが判る。

【0092】また、上記記載の方法で、例示化合物M-1、M-3、M-4、M-5及びM-6について、同様の評価を行った結果、M-2と同様にインク及び画像形成後の分光特性を本発明で規定する条件とすることにより、色再現性及び画像保存性に対し優れた特性を発揮することが確認できた。

【0093】実施例2

(インク5～8の調製) 実施例1のインク1の調製において、例示化合物M-2に代えて、同様の方法で合成した例示化合物M-6、M-15、M-16、M-17を用い、分散条件を適宜変更した以外は同様にしてインク

5～8を調製した。なお、インク5～8の色材粒子の平均粒径は162nm、166nm、169nm、161nmであった。

【0094】(インクジェット記録材料への画像記録及び各特性評価) 上記作製したインク5～8を用いて、実施例1に記載の方法に従って、インクジェット記録材料への画像記録及び下記分光特性値の測定と実施例1に記載の方法に従って色再現性及び画像保存性の評価を行った。

【0095】〈色材溶液の極大分光吸収波長とその半値巾の測定〉インク5～8で用いた例示化合物M-6、M-15、M-16、M-17をそれぞれアセトンに溶解し、溶液の吸光強度がほぼ1となるように希釈した後、島津製作所社製UV-1600PC型分光光度計を用いて、色材溶液の極大透過吸収波長(λ_{Smax} ともいう)及

(23)

43

び半値巾を測定した。

【0096】上記の測定値を基に、色素溶液の極大透過吸収波長(λ_{Smax})での半値巾と出力画像の極大反射波長(λ_{Rmax})での半値巾の差を求め、それを $\Delta\lambda_3$ とした。また、色素溶液の λ_{Smax} と出力画像の λ_{Rmax} の差を*

44

* 求め、それを $\Delta\lambda_4$ とした。

【0097】以上により得られた結果を表2に示す。

【0098】

【表2】

インク 番号	金属キレート 色素番号	色材粒径 (nm)	各極大波長における半値巾(nm)			各極大波長(nm)			色再現性 ランク	画像保存性 ランク	備考
			色素液 λ_{Smax} 部	画像 λ_{Rmax} 部	$\Delta\lambda_3$	色素液 λ_{Smax}	画像 λ_{Rmax}	$\Delta\lambda_4$			
5	M-6	162	62	70	2	522	550	28	◎	○	本発明
6	M-15	166	61	104	43	521	559	38	△	×	比較例
7	M-16	169	62	110	48	521	561	40	×	×	比較例
8	M-17	161	60	69	9	522	549	27	◎	◎	本発明

【0099】表2より明らかなように、本発明の請求項2、4で規定する各分光特性を有する水性分散インクは、比較インクに対し、得られた画像の色再現性及び画像保存性に優れていることが判る。

【0100】実施例3

マゼンタキレート色素に代えて、実施例1及び2に記載の方法と同様にして、イエローの例示キレート色素及びシアンの例示キレート色素について、同様の評価を行った結果、実施例1、2と同様に、本発明の請求項1～4

で規定するインクあるいは溶液状態での分光吸収特性と形成画像の分光反射特性を満足する条件とすることにより、色再現性及びに画像保存性に優れたインクジェット出力画像を得ることができた。

【0101】

【発明の効果】本発明により、色再現性に優れ、かつ画像保存性(耐光性)に優れたインクジェット用水性分散インクとそれを用いる画像形成方法を提供することができた。

20